

Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

Кафедра ядерно-физических методов исследования

Бешанов Всеволод Витальевич

**Влияние вида модельных потенциалов на модельную
структуру протонных ионных жидкостей на основе солей
аммония по данным метода молекулярной динамики**

Направление 03.03.01 «Прикладные математика и физика»

Бакалаврская работа

Научный руководитель:

к.ф.-м.н., доцент А. В. Егоров

Санкт-Петербург

2018

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Краткий обзор современного состояния исследований структуры и свойств ионных жидкостей на основе нитратов солей аммония	4
Глава 2. Методика моделирования	6
2.1. Модельные потенциалы	6
2.2. Методика моделирования	8
2.3. Физические характеристики, рассчитанные по данным моделирования	9
Глава 3. Влияние вида модельного потенциала для нитрат-аниона на микроструктуру и молекулярную подвижность ИЖ на основе нитрата алкиламмония	11
3.1. Плотность модельных ИЖ	11
3.2. Функции радиального распределения	11
3.3. Самодиффузия	14
3.4. Функции автокорреляции вращательных переориентаций нитрат-аниона	16
Заключение	19
Список литературы	21
Приложение 1	22

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию ионных жидкостей (ИЖ). Этот интерес вызван тем набором уникальных свойств, которыми обладают данные соединения: химическая и термическая устойчивость, вязкость, высокие полярность и электропроводность, относительно большой диапазон электрохимической стабильности. ИЖ остаются в жидком состоянии в широком интервале температур, а также являются хорошими растворителями. Все эти факторы обуславливают широкое практическое применение ИЖ и большой интерес к ним.

Впрочем, несмотря на значительные усилия исследователей, добиться детального описания процессов формирования микроструктуры ИЖ, а также установить однозначную связь между микроскопическими характеристиками и измеряемыми в эксперименте величинами, к настоящему моменту не удалось. Многообразие внутри- и межмолекулярных процессов в ионных жидкостях крайне затрудняет интерпретацию имеющихся экспериментальных данных. Использование же методов компьютерного моделирования серьёзно ограничено недостатком модельных потенциалов, специально адаптированных для описания ИЖ.

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики исследовано влияние вида модельных потенциалов для нитрат-аниона на микроструктуру и молекулярную подвижность трёх протонных ИЖ: нитратов этил-, пропил- и бутиламмония.

Глава 1. Краткий обзор современного состояния исследований структуры и свойств ионных жидкостей на основе нитратов солей аммония

Ионные жидкости на основе нитратов солей аммония – класс ионных жидкостей, относительно недавно привлечший внимание исследователей. Несмотря на множество полезных свойств данных ИЖ, позволяющих найти им применения в самых различных областях, и значительные усилия исследователей, мы еще далеки от полного понимания физических механизмов формирования микроструктуры подобных систем и связанной с ними специфики молекулярной подвижности.

Достаточно современный обзор основных результатов в области исследования ИЖ на основе солей аммония с помощью методов компьютерного моделирования представлен в работе [1]. Из числа новых исследований, посвященных данной тематике, следует отметить работы [2]. Авторами [2] исследовалась смесь двух протонных ионных жидкостей: нитратов пропил- (ПАН) и бутиламмония (БАН) с использованием методов малоуглового рентгеновского рассеяния и компьютерного моделирования. В работе [3] методом молекулярной динамики проведено моделирование нитрата этиламмония (ЭАН). В работе [4] основное внимание уделено описанию влияния температуры системы на структуру и молекулярную подвижность ЭАН. Результаты моделирования показали, что изменение температуры в диапазоне от 300 К до 400 К слабо влияют на структуру ионной жидкости, в то время как вращательное и трансляционное движения и аниона, и катиона становятся быстрее с увеличением температуры. В работе [5] с целью изучения ион-ионных взаимодействий в ЭАН использовался комплексный подход, основанный на использовании как экспериментальных данных по рентгеновскому рассеянию, так и результатов компьютерного моделирования методами молекулярной динамики. При этом было обнаружено, что нитрат-анионы активно взаимодействуют не только с аминогруппой, но также с

алкильной цепью катионов. В работе [6] для нитратов этил-, пропил- и бутиламмония с помощью метода молекулярной динамики исследовалось влияние числа метиленовых групп на структуру и свойства ИЖ в диапазоне температур от 283 К до 313 К. Авторы работы [7] с помощью метода молекулярной динамики изучали свойства смесей нитрата бутиламмония с различными спиртами.

В целом, несмотря на заметные успехи в сфере исследования ИЖ на основе солей аммония, на данный момент в научной литературе отсутствует целостная систематическая картина, описывающая все особенности формирования микроструктуры и молекулярной подвижности ионных жидкостей на основе солей аммония. Многообразие внутри- и межмолекулярных процессов в ионных жидкостях крайне затрудняет интерпретацию имеющихся экспериментальных данных. Использование же методов компьютерного моделирования серьёзно ограничено недостатком модельных потенциалов, специально адаптированных для описания протонных ИЖ.

Глава 2. Методика моделирования

2.1. Модельные потенциалы

В данной работе рассматривались три ионные жидкости: нитраты этил-аммония, пропил-аммония, и бутил-аммония. Катионы пропил-, этил- и бутил-аммония, которые отличаются друг от друга числом метиленовых групп, схематически представлены на Рис.1-3.

Рисунок 1. Схематическое представление катиона этиламмония.

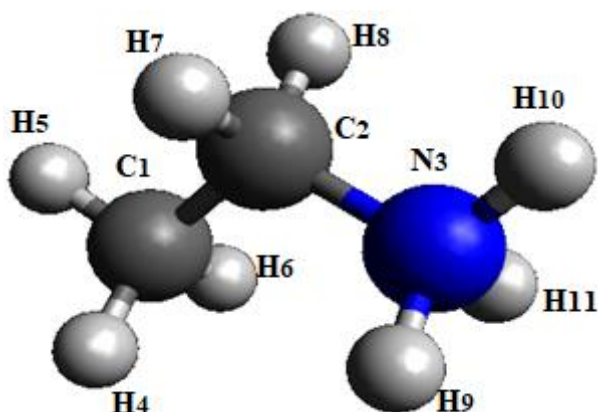


Рисунок 2. Схематическое представление катиона пропиламмония.

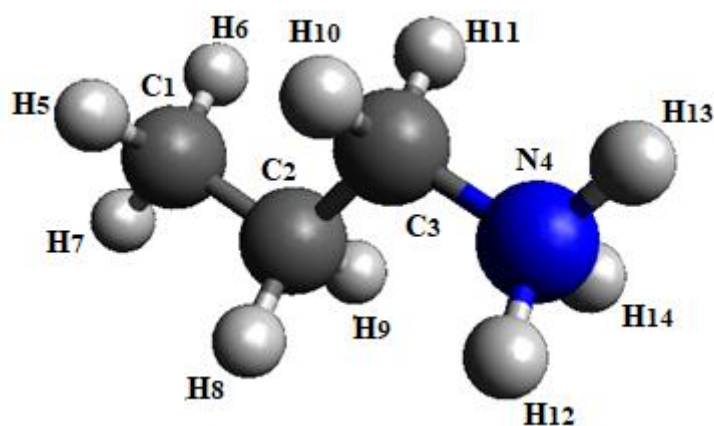
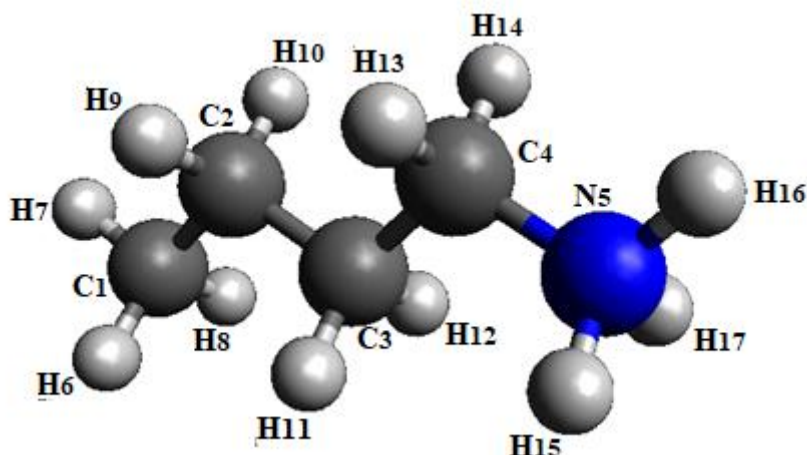


Рисунок 3. Схематическое представление катиона бутиламмония.



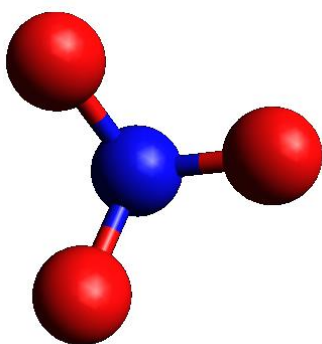
Межмолекулярное взаимодействие между катионами описывалось потенциалом вида:

$$E = \sum_{bonds} K_r(r - r_{eq})^2 + \sum_{angles} K_\theta(\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{dihedrals} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] + \sum_i \sum_{j < i} \left\{ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\}$$

Потенциальные параметры для катионов этил-аммония, пропил-аммония и бутил-аммония были взяты из работ [2, 3, 8].

Нитрат-анион в данном моделировании рассматривался как 4-центровая плоская структура, в центре которой находится атом азота, а на расстоянии 1.22 Å от него – атомы кислорода, углы O-N-O равнялись 120 [9]. Схематическое изображение нитрат-аниона представлено на Рис.4.

Рисунок 4. Схематическое представление нитрат-аниона.



Взаимодействие между атомами нитрат-аниона и другими частицами представляло собой сумму кулоновского и леннард-джонсоновского потенциалов.

$$U_{ij} = \sum_l \sum_k \frac{q_k q_l}{r_{kl}} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Так как основной целью данной работы являлась оценка влияния параметров модельного потенциала на структуру ионной жидкости и подвижность её компонентов, то были рассмотрены три варианта параметров, взятых из работ [5, 10, 11]. Соответствующие параметры приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры модельных потенциалов для нитрат-анионов.

	Atom	q, e	σ , Å	ϵ , кДж/моль
potential I [10]	N	0,86	3,9	0,837
	O	-0,62	3,154	0,649
potential II [5]	N	0,905	3,25	0,7118
	O	-0,635	2,96	0,8792
potential III [11]	N	1,31	3,10	0,3077
	O	-0,77	3,00	0,3077

2.2. Методика моделирования

В каждом случае модельная система состояла из 300 ионов нитрата и 300 ионов алкиламмония. Моделирование проводилось в кубической ячейке с периодическими граничными условиями в NPT ансамбле при 298 К и атмосферном давлении с помощью пакета MDynaMix[12]. Температуру и давление поддерживали постоянными с помощью термостата-баростата Хувера[13]. Уравнения движения решались методом Верле с шагом 2 фс. Геометрию модельного нитрат-аниона поддерживали при помощи алгоритма

SHAKE[14]. Потенциал электростатического взаимодействия рассчитывался методом Эвальда. Перед непосредственным моделированием каждая система уравнивалась 300 пс. Время самого же моделирования составило 2 нс.

2.3. Физические характеристики, рассчитанные по данным моделирования

В ходе данной работы рассчитывались следующие характеристики системы:

1. Плотность ионной жидкости

При моделировании в NPT ансамбле расчётная плотность модельной ионной жидкости является важной характеристикой, которая позволяет судить о качестве используемых модельных представлений.

2. Функции радиального распределения

Функции радиального распределения (ФРР) позволяют получить представление о микроструктуре моделируемой системы. ФРР определяет вероятность обнаружить частицу заданного типа на определенном расстоянии от частицы другого типа.

3. Коэффициенты самодиффузии

Самодиффузия – частный случай диффузии в растворе постоянного состава, при которой диффундируют собственные частицы вещества. Скорость процесса характеризуется коэффициентом диффузии. В данной работе коэффициент самодиффузии (D) рассчитывался как отношение средне-квадратичного смещения молекулы за выбранный промежуток времени к длительности этого промежутка:

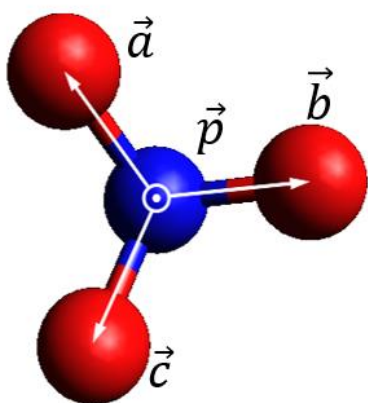
$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

где $\vec{r}(t)$ – это радиус-вектор, который характеризует положение частицы в момент времени t , $\vec{r}(0)$ – радиус-вектор в начальный момент времени.

4. Функции автокорреляции вращательных переориентаций нитрат-аниона

Данные функции описывают скорость изменения ориентации молекул нитрата относительно выделенных направлений. В данной работе рассматривались четыре вектора, представленные на Рисунке 5: три из них, \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} , направлены вдоль направлений химических связей N-O, и один вектор \vec{p} – перпендикулярен к плоскости, которая определяется тремя атомами кислорода.

Рисунок 5. Векторы, относительно которых рассматривались вращательные переориентации нитрат-аниона.



Аналитически функция автокорреляции представляется как:

$$C_{\alpha}(t) = \langle P_1[u_{\alpha}(t) * u_{\alpha}(0)] \rangle$$

где P_1 – полином Лежандра первой степени, u_{α} – соответствующий единичный вектор (см. Рис.5).

Если спад функции $C_{\alpha}(t)$ может быть аппроксимирован одной экспонентой, то время корреляции определяется величиной t_{α} , стоящей в показателе:

$$C_{\alpha}(t) = e^{-t/t_{\alpha}}$$

Глава 3. Влияние вида модельного потенциала для нитрат-аниона на микроструктуру и молекулярную подвижность ИЖ на основе нитрата алкиламмония.

3.1. Плотность модельных ИЖ

По данным моделирования были рассчитаны плотности ИЖ при комнатной температуре и атмосферном давлении для всех рассмотренных систем. Соответствующие данные представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Расчётные плотности ионных жидкостей при комнатной температуре и атмосферном давлении, г/см³

	ЭАН	ПАН	БАН
Потенциал I	1.194	1.119	1.065
Потенциал II	1.290	1.195	1.131
Потенциал III	1.232	1.136	1.086

Соответствующие экспериментальные значения для ЭАН, ПАН и БАН: ЭАН – 1.206 г/см³[3], ПАН – 1.149 г/см³[6], БАН – 1.1015 г/см³[7]. Полученные расчётные результаты в целом хорошо согласуются с экспериментальными данными. Максимальное отклонение от эксперимента не превышает для ЭАН 7 %, для ПАН – 5 %, для БАН – 4 %. Изменение параметров потенциала для нитрат-аниона не приводит к существенному изменению плотности модельной ИЖ, максимальное отклонение не превышает 9 %. Сравнительный анализ показал, что наилучшее соответствие наблюдается для Потенциала III: различие между расчётным и экспериментальным значением составляет 2.2 % для ЭАН, 1.2 % для ПАН и 1.5 % для БАН.

3.2. Функции радиального распределения

Для описания структуры изучаемых ионных жидкостей были рассчитаны функции радиального распределения:

Для описания взаимного расположения нитрат-анионов друг относительно друга:

- атом азота нитрат-аниона – атом азота нитрат-аниона ($N_{NO_3} - N_{NO_3}$)
- атом азота нитрата-аниона – атом кислорода нитрат-аниона ($N_{NO_3} - O_{NO_3}$)
- атом кислорода нитрат-аниона – атом кислорода нитрат-аниона ($O_{NO_3} - O_{NO_3}$)

Для описания расположения нитрат-аниона относительно аминогруппы катиона:

- атом азота нитрат-аниона – атом азота аминогруппы ($N_{NO_3} - N_{NH_3}$)
- атом кислорода нитрат-аниона – атом азота аминогруппы ($O_{NO_3} - N_{NH_3}$)

Для описания расположения нитрат-аниона относительно метильной группы катиона:

- атом азота нитрат-аниона – атом углерода метильной группы ($N_{NO_3} - C_{CH_3}$)
- атом кислорода нитрат-аниона – атом углерода метильной группы ($O_{NO_3} - C_{CH_3}$)

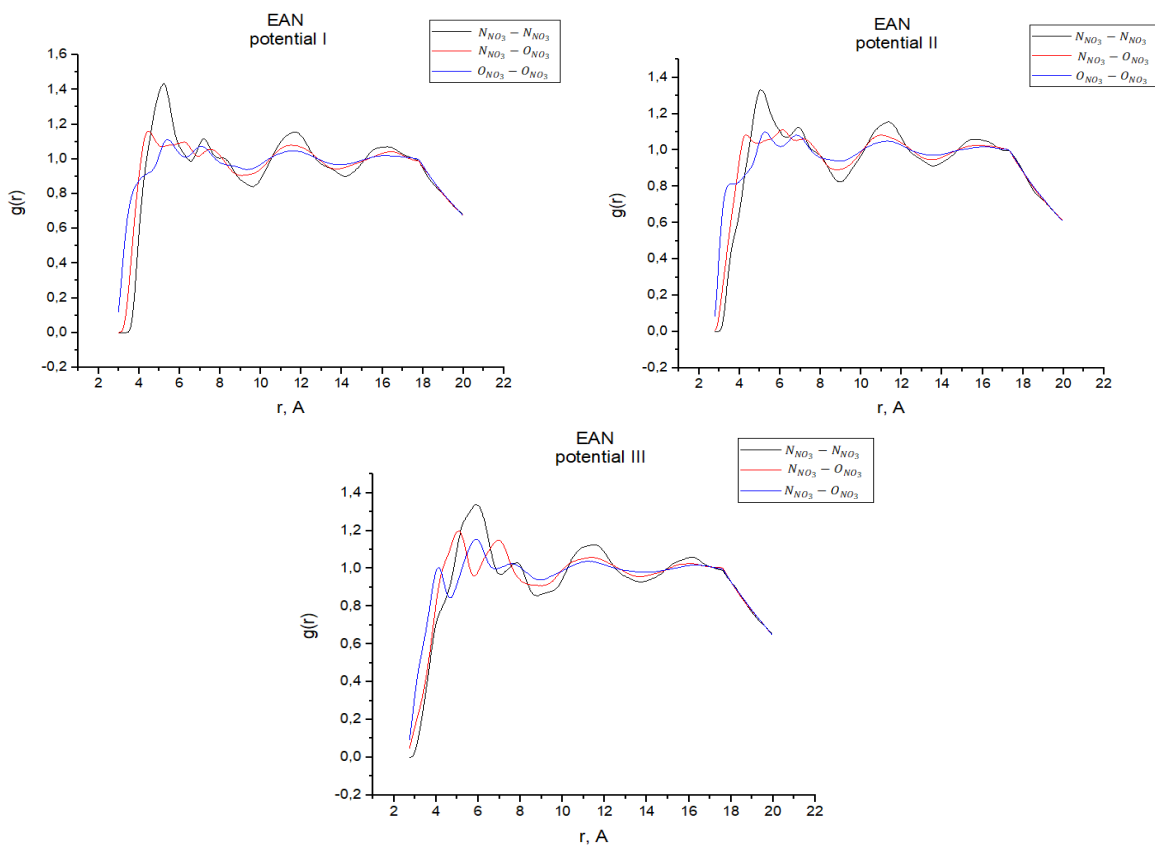
Чтобы не перегружать текст, все рисунки, содержащие соответствующие ФРР (всего 21 рисунок) собраны в Приложении I. Для целей, поставленных перед данной работой, детальный количественный анализ всех представленных ФРР представляется излишним. Основное внимание было направлено на выявление качественных изменений структуры ближайшего окружения нитрат-аниона, связанных с варьированием величин модельных параметров.

Анализ функций радиального распределения $N_{NO_3} - N_{NO_3}$, $N_{NO_3} - O_{NO_3}$ и $O_{NO_3} - O_{NO_3}$, представленных на Рисунке 6, показывает, что у нитрата этиламмония наблюдается существенная упорядоченность во взаимном расположении нитрат-анионов, которую можно рассматривать как некоторую

сеточную структуру. Это проявляется в том, что на больших расстояниях (до 18 Å) наблюдаются четко выраженные максимумы и минимумы соответствующих ФРР. Однако эта структура хорошо прослеживается лишь для ЭАН – с добавлением метиленовых групп она исчезает. Вероятно, большая длина соответствующих катионов допускает большую вариативность в расположении анионов на больших расстояниях.

Что же касается локального окружения NO_3 (до 8 Å), то взаимная ориентация ближайших друг к другу нитрат-анионов для потенциалов I и II носит качественно сходный характер. Для потенциала III картина принципиально меняется, т.е. в численном моделировании могут быть получены два возможных типа расположения ближайших нитрат-анионов друг относительно друга. В присутствии катионов пропил- и бутиламмония эффект выражен заметнее, чем в случае этиламмония. Вероятно, большая длина соответствующих катионов допускает большую вариативность и при формировании локального окружения нитрат-аниона.

Рисунок 6. ФРР $N_{\text{NO}_3} - N_{\text{NO}_3}$, $N_{\text{NO}_3} - O_{\text{NO}_3}$ и $O_{\text{NO}_3} - O_{\text{NO}_3}$ ЭАН для трёх потенциалов.



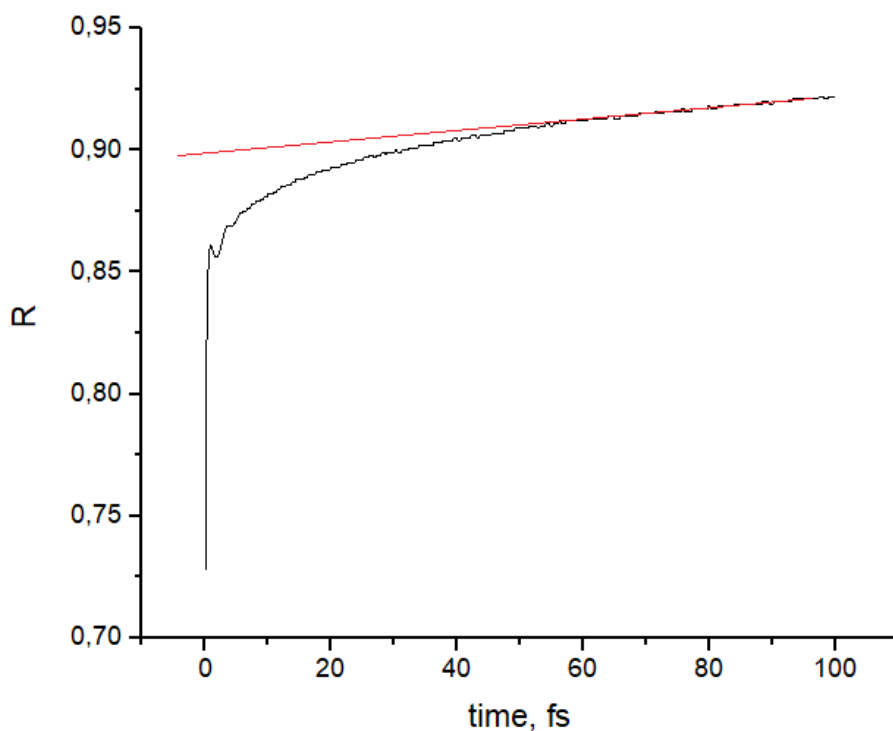
Анализ функций радиального распределения $N_{NO_3} - N_{NH_3}$ и $O_{NO_3} - N_{NH_3}$ показывает, что вид распределения нитрат-анионов относительно атомов аминогруппы катионов слабо зависит как от параметров модельных потенциалов для нитрата, так и от типа катиона. Вероятно, сильные электростатические взаимодействия между атомами положительно заряженной аминогруппы и отрицательно заряженного нитрат-аниона приводят к образованию устойчивой структуры локального окружения, слабо зависящей от варьирования модельных параметров. При этом, учитывая, что расстояние между атомами азота и кислорода нитрат-аниона составляет 1.22 Å, из вида ФРР можно заключить, что анион ориентирован к атому азота аминогруппы двумя кислородами.

В случае ЭАН наблюдается существенная зависимость вида распределения нитрат-анионов вокруг метильной группы от величин модельных параметров. Структура локального окружения для потенциала I кардинально отличается от таковой для потенциалов II и III (последние сходны). Для ПАН и БАН подобного эффекта не наблюдается. Вероятно, большая длина и гибкость этих катионов не позволяет реализоваться структуре, наблюдаемой в случае ЭАН. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, полученными в работе [5].

3.3. Самодиффузия

Коэффициенты самодиффузии были рассчитаны по формуле (1). В качестве иллюстрации на Рисунке 6 показан вид расчётной зависимости среднеквадратичного смещения иона этиламмония (Потенциал I) от времени. Анализ соответствующих данных для всех рассмотренных систем показал, что погрешность аппроксимации не превышает 1 %. Таким образом, модельной траектории длительностью 2 нс достаточно для вычисления коэффициентов самодиффузии компонентов протонных ИЖ на основе нитратов алкиламмония.

Рисунок 6. Вид расчётной зависимости среднеквадратичного смещения иона этиламмония от времени. Коэффициент самодиффузии рассчитывался из наклона линейного участка зависимости (линейная аппроксимация показаны красным цветом).



Рассчитанные величины коэффициентов самодиффузии ионов представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Рассчитанные коэффициенты самодиффузии, $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

		Катион	Нитрат-анион
ЭАН	Потенциал I	0.00104	0.00147
	Потенциал II	0.00150	0.00223
	Потенциал III	0.00113	0.00144
ПАН	Потенциал I	0.00230	0.00246
	Потенциал II	0.00162	0.00176
	Потенциал III	0.00149	0.00147
БАН	Потенциал I	0.00091	0.00096
	Потенциал II	0.00134	0.00161
	Потенциал III	0.00160	0.00141

К сожалению, соответствующих экспериментальных данных, которые позволили бы оценить качество использованных модельных потенциалов, в научной литературе найти не удалось. В то же время, основываясь на результатах моделирования, можно сделать некоторые выводы о подвижности компонентов протонных ИЖ на основе нитратов алкиламмония.

Анализ данных показывает, что варьирование параметров модельного потенциала для нитрат-аниона приводит к заметному изменению величин коэффициентов самодиффузии как нитрат-аниона (в 1.5-1.7 раз), так и для катионов (в 1.4-1.8 раз). При этом сравнение данных для различных катионов, полученных при одних и тех же потенциалах для нитрата, не позволяет однозначно оценить влияние изменения числа метиленовых групп на скорость самодиффузии. Вероятно, характер подвижности в ИЖ на основе нитратов солей алкиламмония определяется сложной комбинацией различных факторов, таких как: упорядоченность во взаимном расположении нитрат-анионов, особенности их локального взаимодействия с амино- и метильной группами катиона, масса катиона и его длина и гибкость. И для более детального анализа процесса диффузии необходимо наличие соответствующих экспериментальных данных.

3.4. Функции автокорреляции вращательных переориентаций нитрат-аниона

По данным моделирования были рассчитаны функции автокорреляции вращательной переориентации нитрат-аниона. Проведенный анализ показал, что все полученные автокорреляционные функции не могут быть аппроксимированы одной экспонентой, но с удовлетворительной точностью аппроксимируются суммой двух экспонент $f(x) = a \exp\left(-\frac{x}{k_1}\right) + b \exp\left(-\frac{x}{k_2}\right)$. Полученные характерные времена для четырёх рассмотренных векторов (см. Рис.5) представлены в Таблице 4.

Таблица 4. Времена переориентаций, пс.

		\vec{a}		\vec{b}		\vec{c}		\vec{p}	
		k ₁	k ₂	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂
ЭАН	Потенциал I	102±1	12.0±0.5	101±1	11.3±0.5	93±1	11.2±0.5	273±2	11±0.5
	Потенциал II	171±1	13.4±0.5	166±1	12.1±0.5	168±5	13.5±0.5	478±3	12.1±0.5
	Потенциал III	718±4	13.2±0.5	772±4	14.1±0.5	703±4	13.6±0.5	2077±8	12.3±0.5
ПАН	Потенциал I	124±1	11.2±0.5	134±1	12.5±0.5	131±1	12.4±0.5	404±3	11.7±0.5
	Потенциал II	218±2	13.4±0.5	222±2	14.0±0.6	215±2	13.8±0.6	751±4	13.1±0.5
	Потенциал III	823±4	12.1±0.5	837±5	13.5±0.5	832±5	12.5±0.5	2109±8	11.0±0.5
БАН	Потенциал I	212±1	13.1±0.5	215±2	13.4±0.5	202±2	12.9±0.5	644±4	11.6±0.4
	Потенциал II	291±2	13.7±0.5	281±2	13.6±0.5	283±3	13.5±0.5	674±4	13.7±0.6
	Потенциал III	748±4	14.0±0.6	727±4	13.1±0.5	751±4	14.4±0.5	1850±8	10.1±0.5

Как уже было отмечено, вращательная переориентация нитрат-аниона может быть описана в рамках двухэкспоненциальной модели и двух характерных времен переориентации: “быстрой” (порядка 10-15 пс) и “медленной” (от приблизительно 100 пс до нескольких наносекунд). Скорость “быстрой” переориентации нитрат-аниона практически не зависит как от параметров модельного потенциала и вида противоиона, так и от типа рассматриваемого вектора (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c} или \vec{p}). Вероятно, соответствующее характерное время связано с быстрым колебательным движением нитрат-анионов в близи положения равновесия, вызванного тепловым движением. В случае же “медленной” переориентации можно выделить следующие основные особенности:

1. Характерное время переориентации вектора \vec{p} в среднем в 2.5 раза превышает соответствующие значения для векторов \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} (характерные времена переориентаций для них, как и следовало ожидать близки, так как в плоскости данные вектора эквивалентны друг другу). Это говорит о том, что основным типом движения является повороты в плоскости аниона без изменения ориентации самой плоскости.
2. Увеличение модельных зарядов на атомах кислорода приводит к существенному замедлению (до 7.5 раз) процессов переориентации нитрат-аниона. Вероятно, увеличение зарядов влечёт за собой

стабилизацию локального окружения аниона и повышение величин соответствующих потенциальных барьеров.

3. Влияние вида противоиона носит неоднозначный характер. В случае Потенциалов I и II увеличение числа метиленовых групп приводит к замедлению переориентаций нитрат-аниона в 2 и более раза. Вероятно, это связано с тем, что увеличение длины и гибкости катиона приводит к стабилизации локального окружения нитрат-аниона. Исключением является случай Потенциала III, где при переходе от ЭАН к ПАН наблюдается увеличение характерных времен переориентаций, но для катиона бутиламмония отмечен обратный эффект: для векторов \vec{a} , \vec{b} и \vec{c} время переориентации уменьшается примерно на 10 %, для вектора \vec{r} на 15 %. Вероятно, в данном случае локальная подвижность определяется сложной комбинацией нескольких факторов, приводящих к такому неожиданному эффекту.

Заключение

В данной работе с помощью метода молекулярной динамики было исследовано влияние вида параметров модельных потенциалов для нитрат-аниона на микроструктуру и молекулярную подвижность трёх протонных ИЖ: нитратов этил-, пропил- и бутиламмония. По результатам моделирования были оценены модельные плотности указанных ИЖ, рассчитан набор из 7 различных функций радиального распределения, коэффициенты самодиффузии как катионов, так и анионов, а также вычислены функции автокорреляции вращательной переориентации нитрат-анионов и оценены соответствующие времена переориентаций.

Расчетные данные по плотности рассмотренных ИЖ хорошо согласуются с экспериментальными. Изменение параметров потенциала для нитрат-аниона не приводит к существенному изменению плотности модельной ИЖ и все три рассмотренных варианта потенциалов позволяют корректно описывать ЭАН, ПАН и БАН при нормальных условиях. При этом наилучшее согласие с экспериментальными значениями наблюдается для Потенциала III.

Анализ вида функций радиального распределения показал, что взаимная ориентация ближайших друг к другу нитрат-анионов, для Потенциалов I и II носит качественно сходный характер. Для потенциала III картина принципиально отличается. Таким образом, был сделан вывод о том, что в численном моделировании могут быть воспроизведены два возможных типа расположения ближайших нитрат-анионов друг относительно друга. Также было отмечено, что сильные электростатические взаимодействия между атомами положительно заряженной аминогруппы и отрицательно заряженного нитрат-аниона приводят к образованию устойчивой структуры локального окружения, слабо зависящей от варьирования как модельных параметров, так и числа метиленовых групп катиона. При этом NO_3^- ориентирован к атому азота аминогруппы двумя кислородами.

Анализ диффузионных данных показал, что варьирование параметров модельного потенциала для нитрат-аниона приводит к заметному изменению величин коэффициентов самодиффузии как аниона, так и катионов. При этом проследить однозначную взаимосвязь между изменением числа метиленовых групп и величинами коэффициентов самодиффузии в ИЖ на основании имеющихся данных не удалось.

Анализ поведения функции автокорреляции вращательной переориентации нитрат-аниона показал, что все полученные функции могут быть с хорошей точностью описаны суммой двух экспонент и двух характерных времен переориентации: “быстрой” (порядка 10-15 пс) и “медленной” (от приблизительно 100 пс до нескольких наносекунд). Причем скорость “быстрой” переориентации практически не зависит как от параметров модельного потенциала и вида противоиона, так и от типа рассматриваемого вектора. Скорее всего, соответствующее характерное время связано с быстрым колебательным движением нитрат-анионов вблизи положения равновесия, вызванного тепловым движением. В случае же “медленной” переориентации скорость вращательных движений в плоскости нитрат-аниона примерно в два-три раза выше скорости переориентации плоскости, в которой лежат атомы нитрат-аниона. При этом увеличение модельных зарядов на атомах кислорода приводит к существенному замедлению процессов переориентации нитрат-аниона. Влияние числа метиленовых групп на времена переориентаций носит неоднозначный характер.

Полученные результаты показали, что изменения модельных параметров 4х-центральной модели для нитрат-аниона позволяют эффективно варьировать кинетические характеристики модельных ИЖ на основе ионов алкиламмония.

Список литературы

1. L.M. Varela, T. Méndez-Morales, J. Carrete, V. Gómez-González, B. Docampo-Álvarez, L.J. Gallego, O. Cabeza, O. Russina // J. of Molec. Liquids – 2015 – 210 – 178
2. T. Mendez-Morales, J. Carrete, Ó. Cabeza, O. Russina, A. Triolo, L. J. Gallego and L. M. Varela // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015 – 17 – P. 5298
3. T. Mendez-Morales, J. Carrete, Ó. Cabeza, O. Russina, A. Triolo, L. J. Gallego and L. M. Varela // J. Phys. Chem. B. – 2014 – 118 – P. 761
4. Huang, Y., Zhou, G., Li, Y., Yang, Z., Shi, M., Wang, X., Chen, X., Zhang, F., Li, W. // Chemical Physics – 2016 – 472 – P. 105
5. Y. Umebayashi, W.-L. Chung, T. Mitsugi, S. Fukuda, M. Takeuchi, K. Fujii, T. Takamuku, R. Kanzaki and S. Ishiguro // J. Comput. Chem. – 2008 – 7 – P. 125
6. S. Bouzon Capelo, T. Mendez-Morales, J. Carrete, E. Lopez Lago, J. Vila, O. Cabeza, J. R. Rodriguez, M. Turmine, L. M. Varela // J. Phys. Chem. B – 2012 – 116 – 11302
7. G. Shrivastav, A. Gupta, A. Rastogi, D. Dhabal, H. K. Kashyap // J. Phys. Chem. B – 2017 – 146 - 064503
8. 3. V. Gomez-Gonzalez, B. Docampo-Alvarez, O. Cabeza, et al. // J. Chem. Phys. – 2015 – 143 – 124507
9. C. Ebner, R. Sansone, S. Hengrasmee, M. Probst. // Int. J. Quant. Chem. – 75 – 805
10. T. Megyes, S. Balint. // J. Phys. Chem. B. – 2009 – 113 – 4054
11. A. Laaksonen, H. Kovach // Can. J. Chem. – 1994 – 72 – 2278
12. A. P. Lyubartsev, A. Laaksonen // Comp. Phys. Comm. – 2000 – 128 – 565
13. C. Ebner, R. Sansone, M. Probst // Int. J. Quant. Chem. – 1998 – 70 – P.877
14. T. Megyes, S. Balint, E. Peter, et al. // J. Phys. Chem. – 2009 – 113 – P.4054

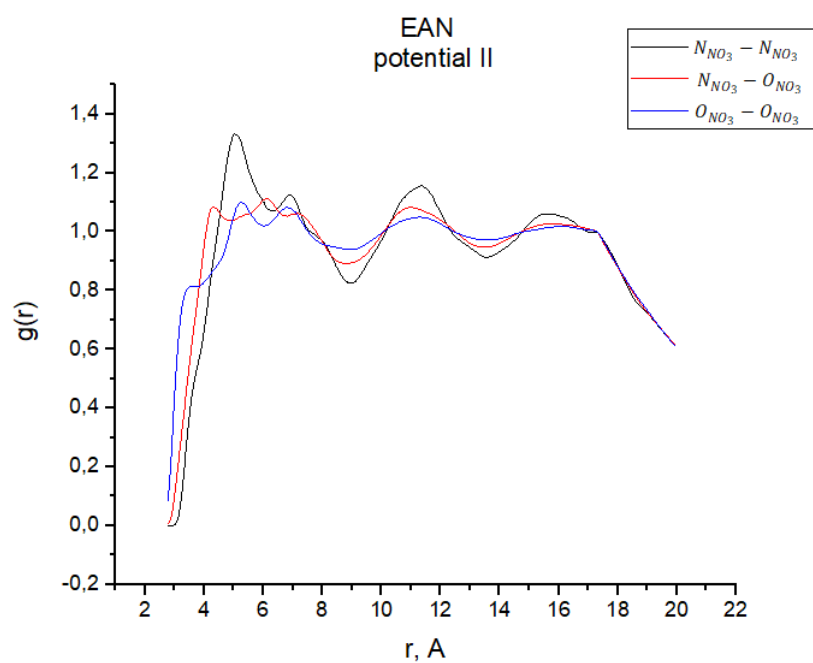
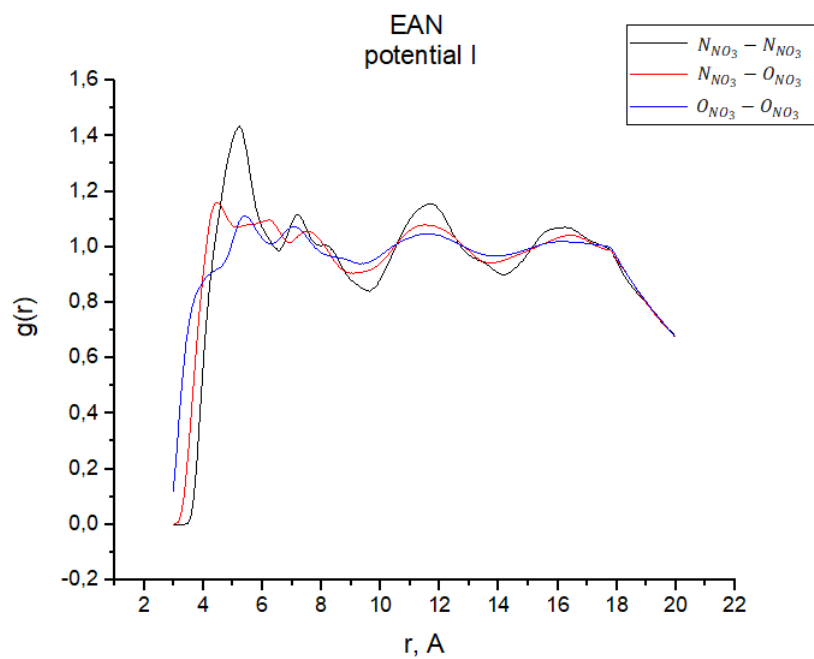
Приложение 1

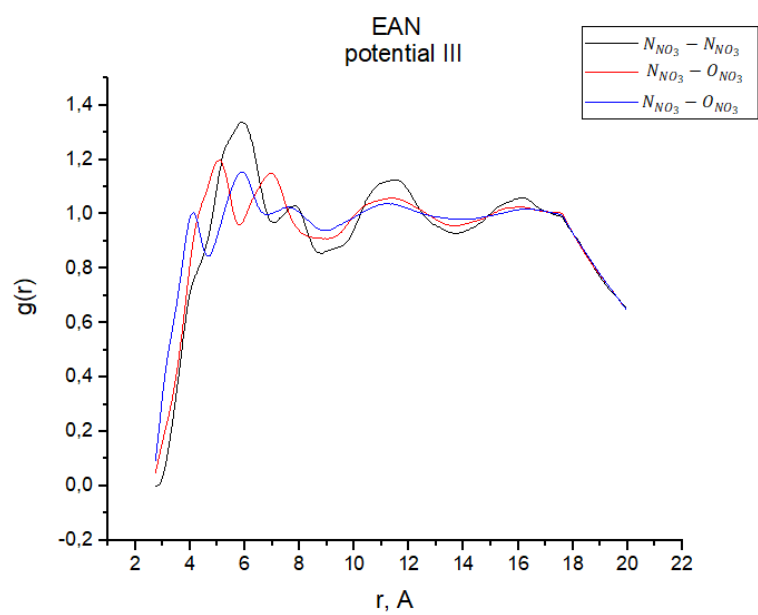
Функции радиального распределения

ЭАН

Группа 1

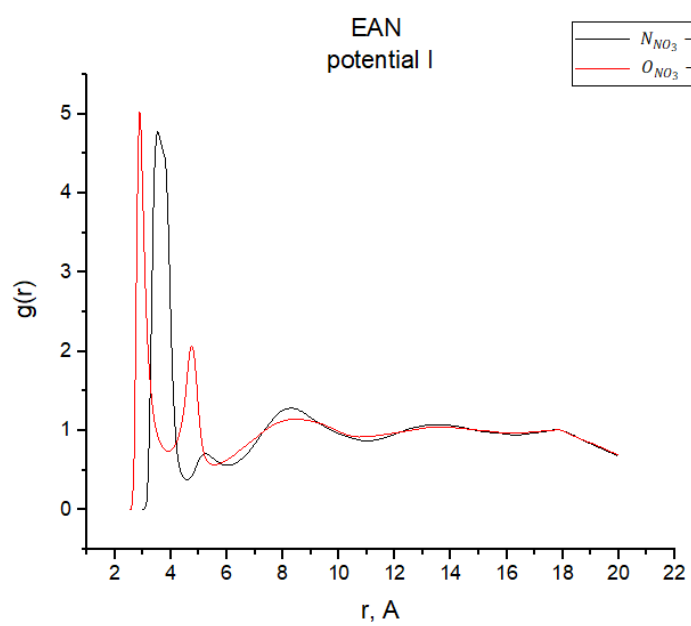
Расположение нитрат-анионов друг относительно друга

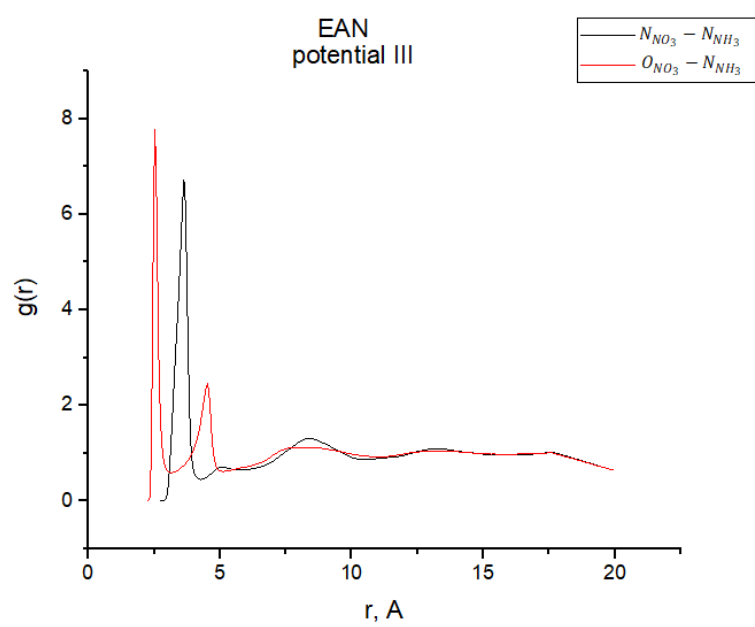
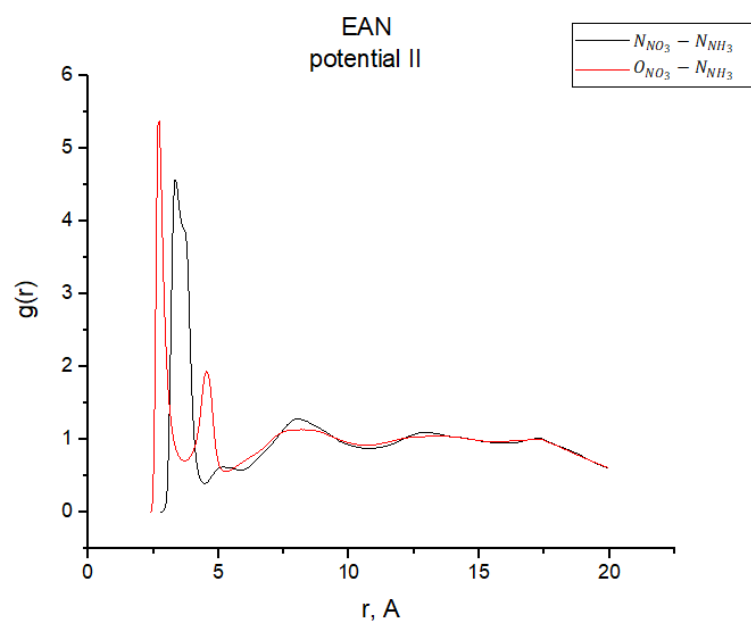




Группа 2

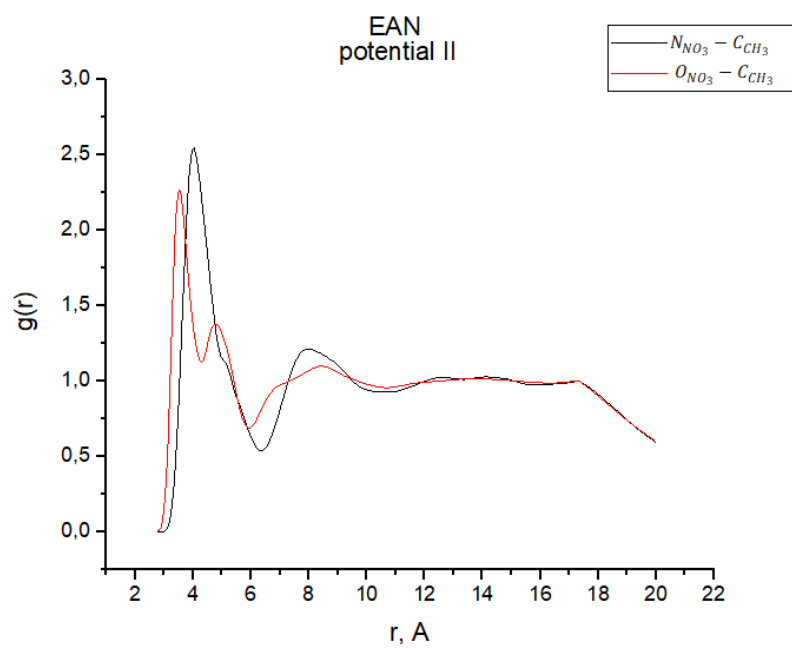
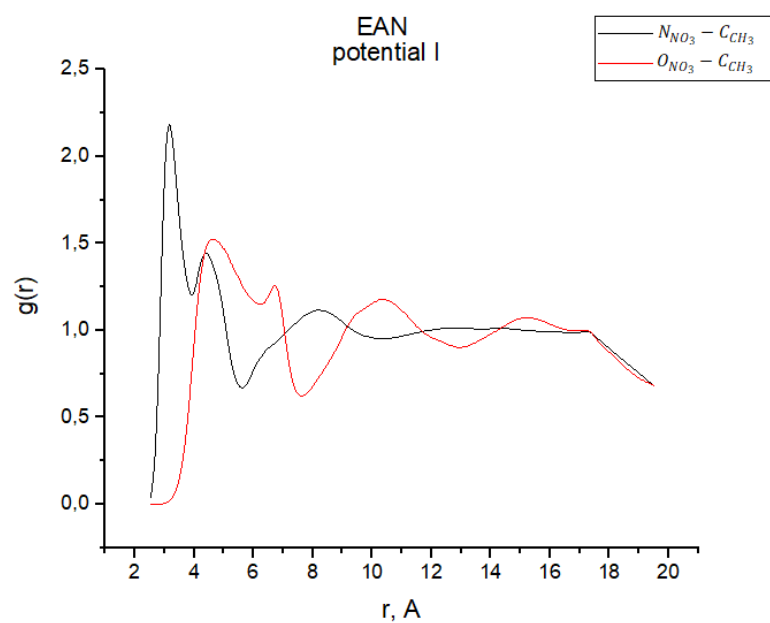
Расположения нитрат-аниона относительно аминокруппы катиона

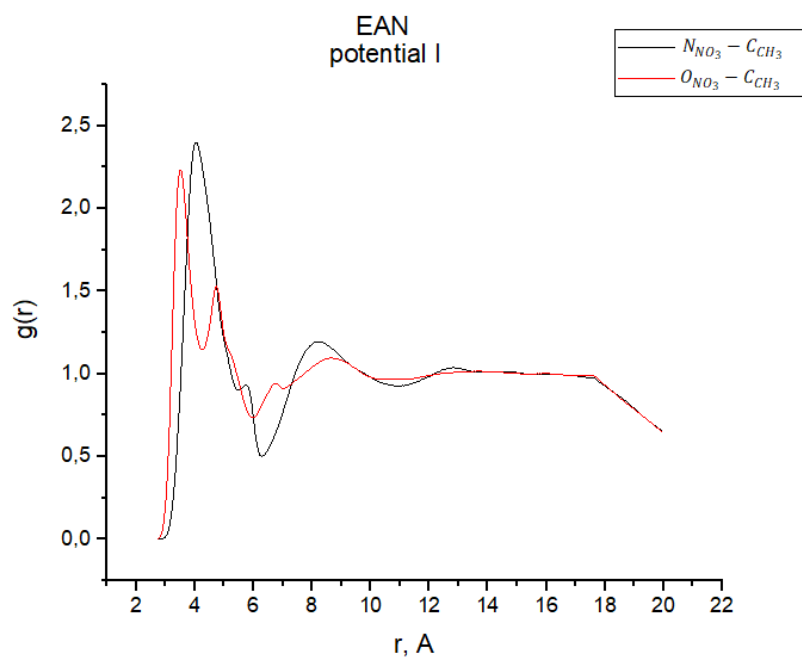




Группа 3

Расположения нитрат-аниона относительно метильной группы катиона

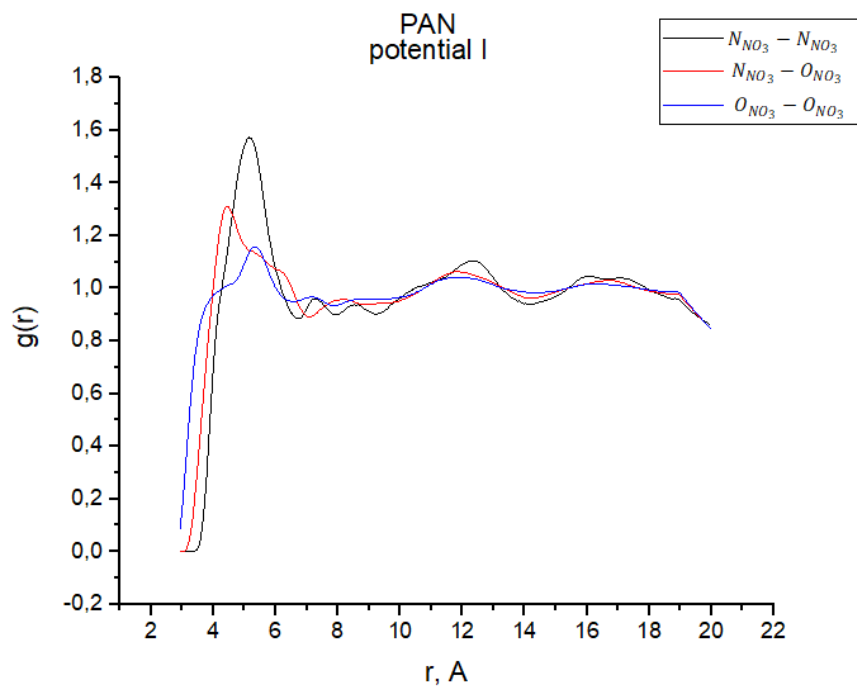


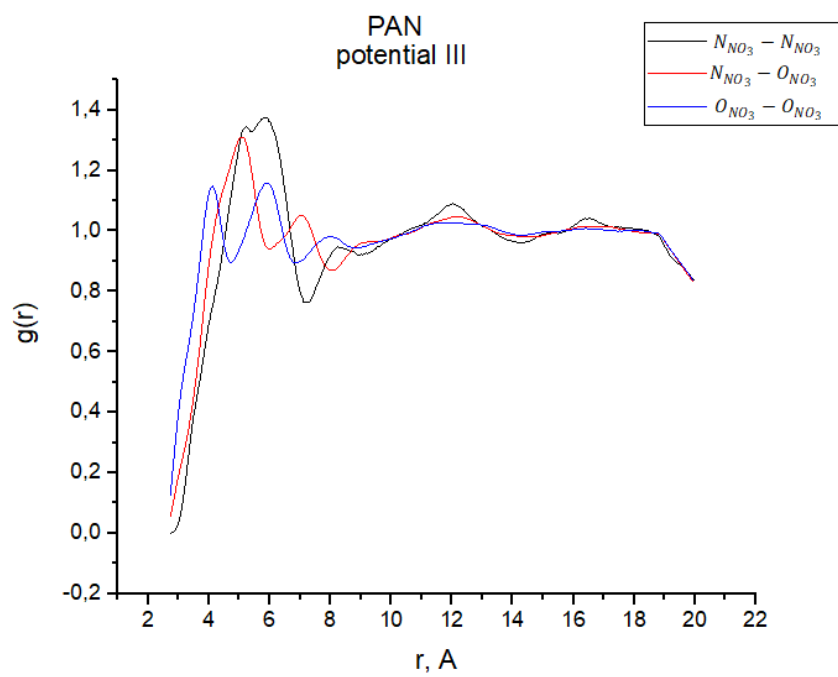
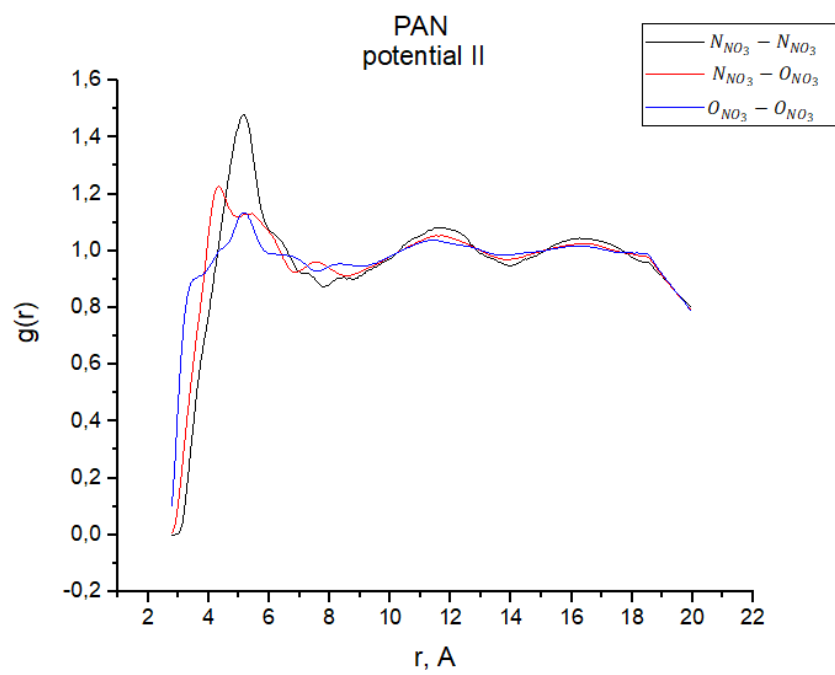


ПАН

Группа 1

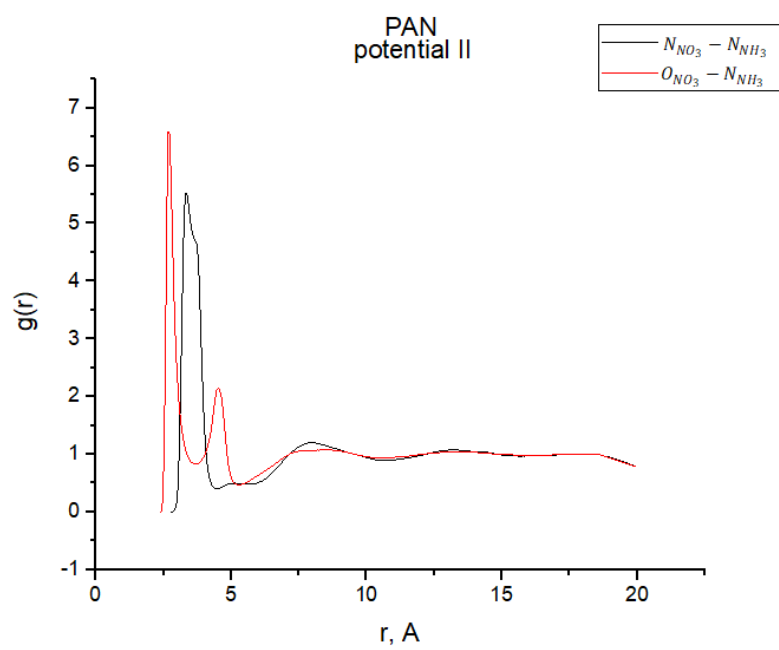
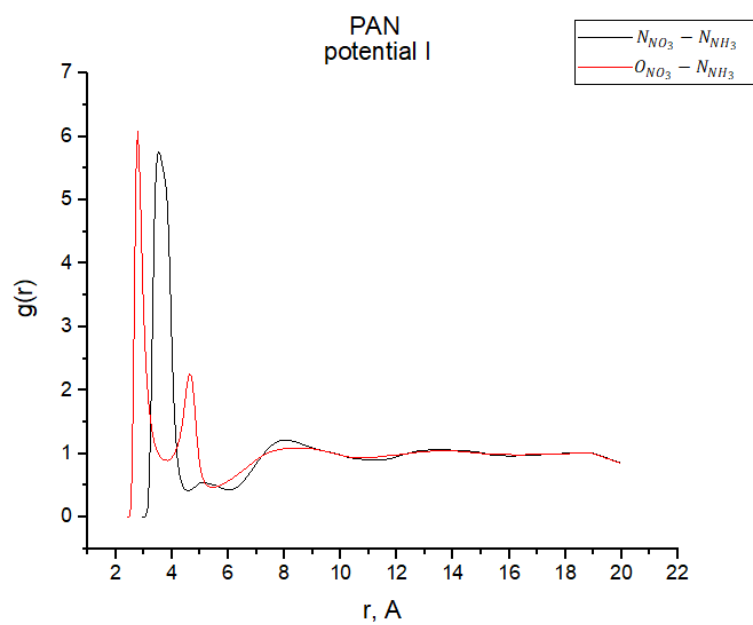
Взаимное расположение нитрат-анионов друг относительно друга

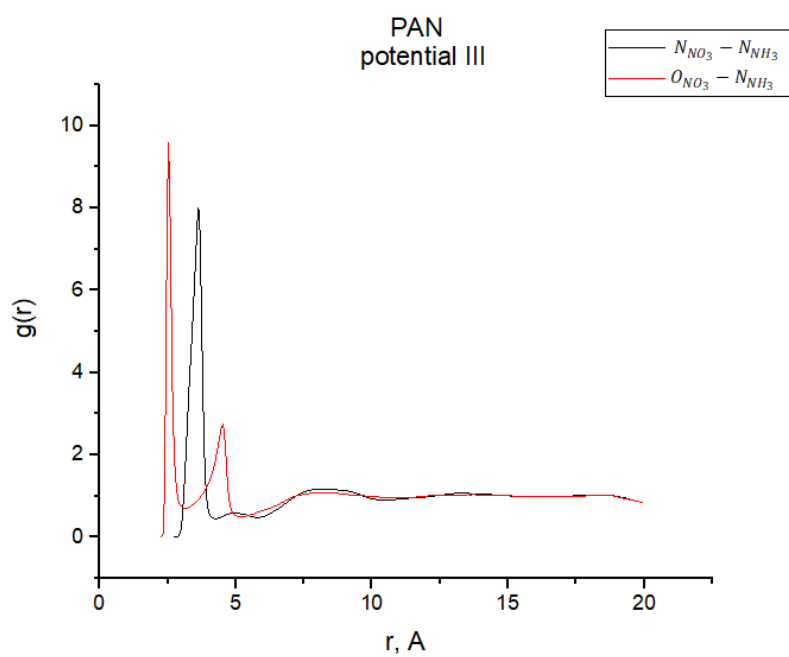




Группа 2

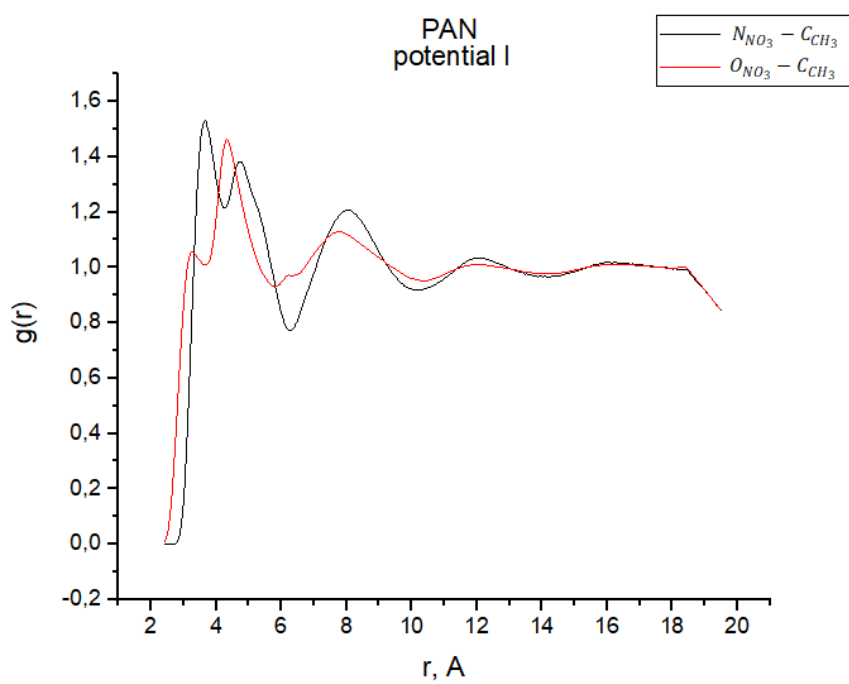
Расположения нитрат-аниона относительно аминокруппы катиона

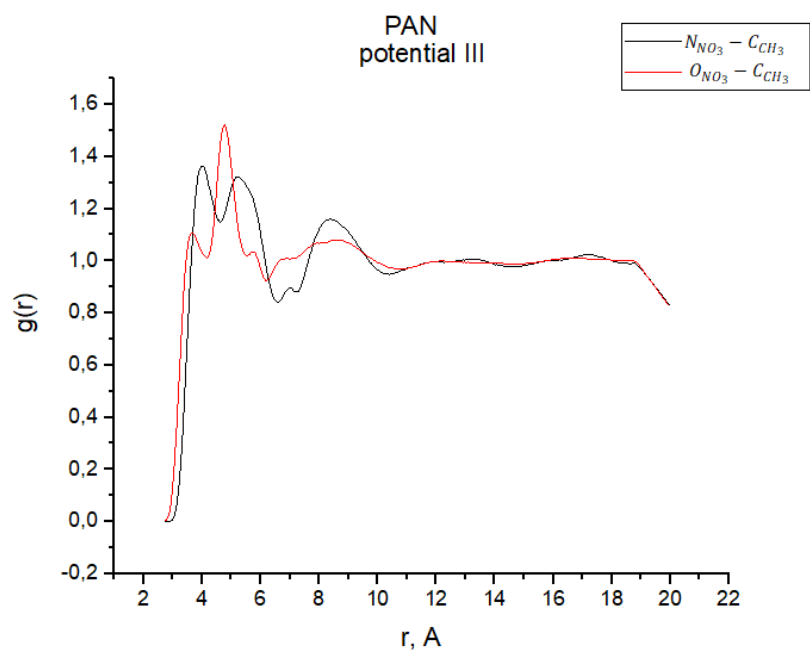
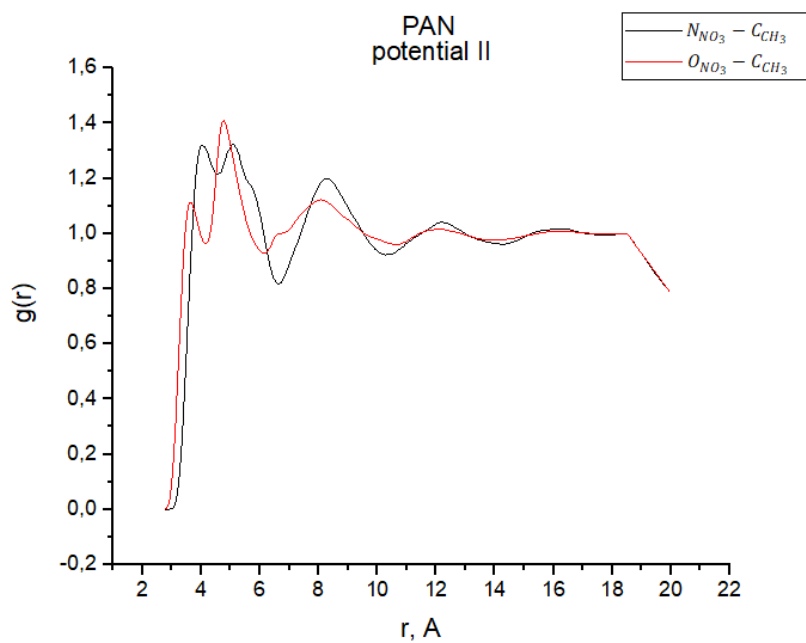




Группа 3

Расположения нитрат-аниона относительно метильной группы катиона

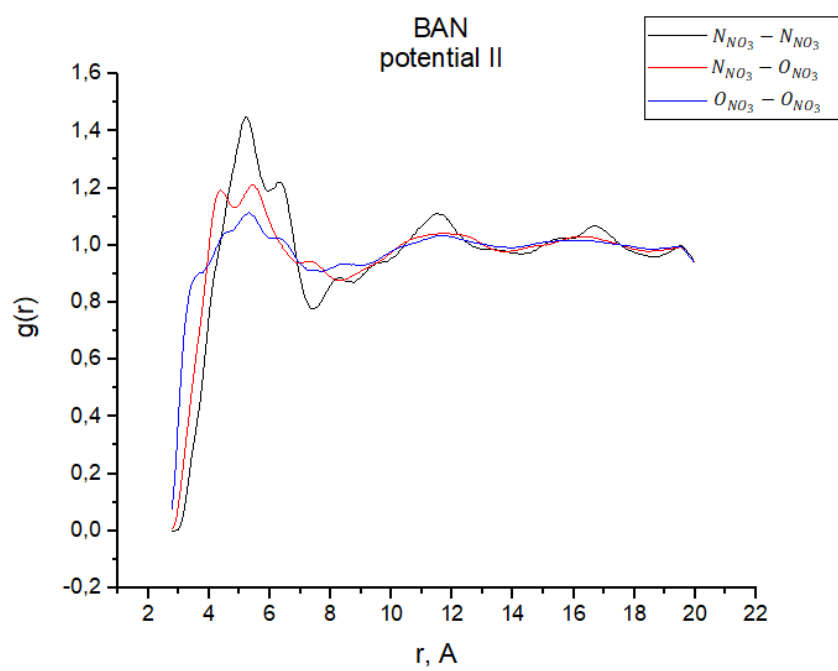
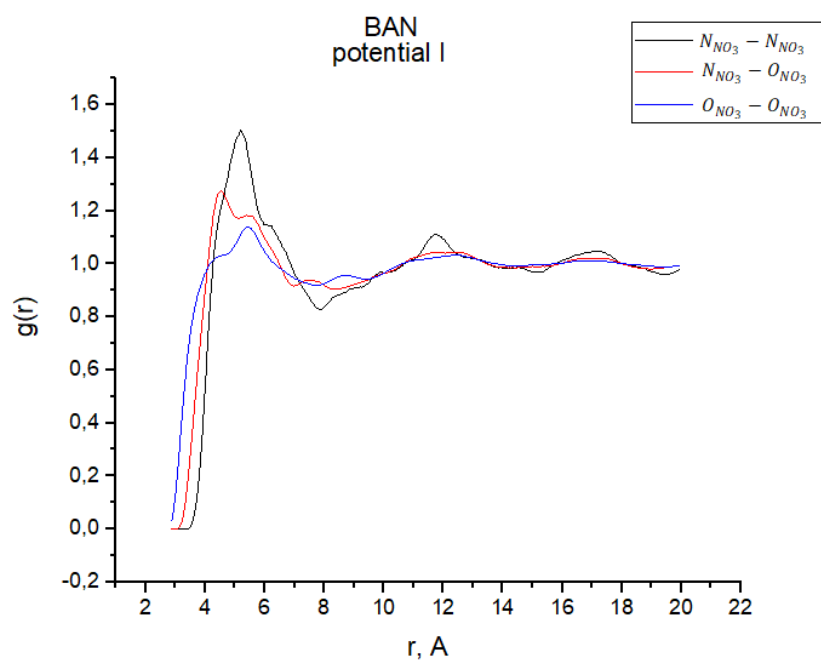


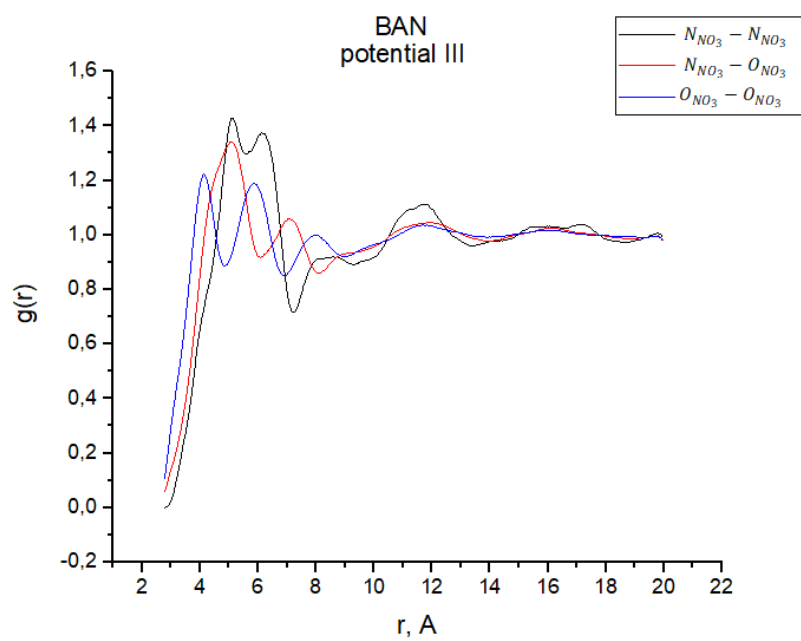


БАН

Группа 1

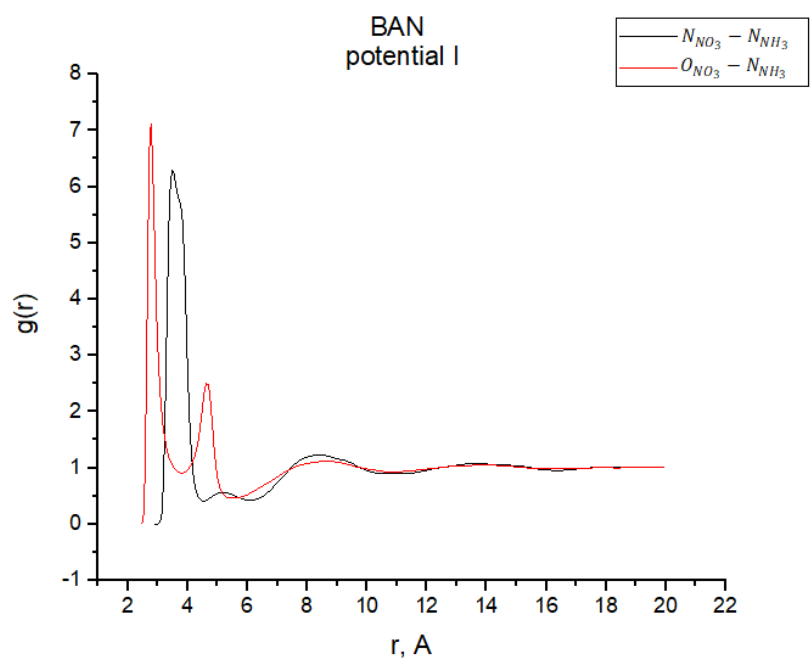
Взаимное расположение нитрат-анионов друг относительно друга

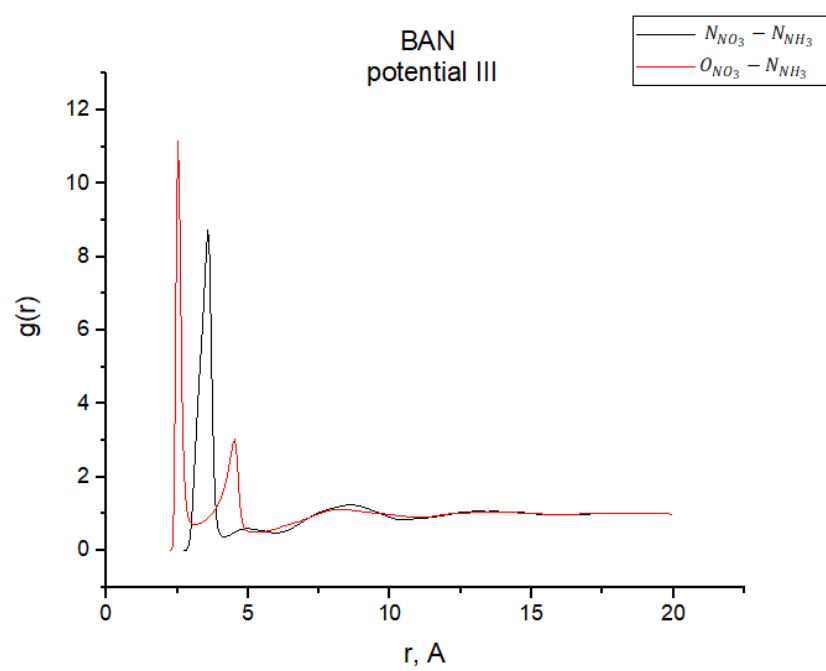
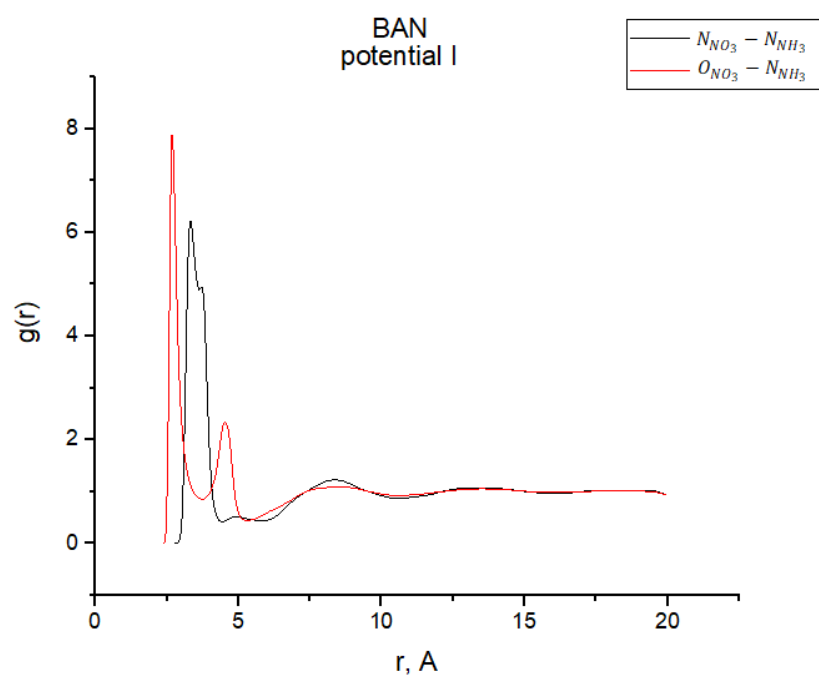




Группа 2

Расположения нитрат-аниона относительно аминогруппы катиона





Группа 3

Расположения нитрат-аниона относительно метильной группы катиона

